

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 June 2000 (02.06.00)	
International application No. PCT/JP99/05819	Applicant's or agent's file reference P-33212
International filing date (day/month/year) 21 October 1999 (21.10.99)	Priority date (day/month/year) 22 October 1998 (22.10.98)
Applicant ODO, Junichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

15 May 2000 (15.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Maria Kirchner</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P-33212	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05819	International filing date (day/month/year) 21 October 1999 (21.10.99)	Priority date (day/month/year) 22 October 1998 (22.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 341/00, B01J 31/22, G01N 21/59, C07C 205/22, 201/12, C07D 231/46, C07B 33/00, 37/06		
Applicant COSMO RESEARCH INSTITUTE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 May 2000 (15.05.00)	Date of completion of this report 27 November 2000 (27.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05819

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05819

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	3-15	YES
	Claims	1,2	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 71, No. 7, 1998, p. 1597-1603  
 Document 2: Tetrahedron Lett., Vol. 39, No. 41, 1998, p. 7559-7562  
 Document 3: Chem. Lett., Vol. 7, 1998, p. 625-6  
 Document 4: JP, 9-227553, A  
 Document 5: JP, 10-77282, A  
 Document 6: JP, 10-77281, A

#### Commentary:

Documents 1-3 cited in the international search report describe cyclic phenol sulfide methyl complexes and metal salts that are one and the same as the inventions set forth in Claims 1 and 2. Therefore, the inventions set forth in Claims 1 and 2 do not appear to be novel and do not appear to involve an inventive step.

The inventions set forth in Claims 3-15 are not described in documents 1-6 above, and therefore these inventions appear to be novel.

However, it is a well-known technical matter that various metals are used as catalysts in chemical reactions such as oxidation, hydrolysis and the like and as chemical sensors (if necessary, see documents 4-6), and therefore persons skilled in the art can easily utilize the metal complexes described in documents 1 and 2 in these applications. Therefore, the inventions set forth in Claims 3-15 do not appear to involve an inventive step.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05819

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
WO,99/29683,A1 [PX]	17 June 1999 (17.06.1999)	08 December 1998 (08.12.1998)	09 December 1997 (09.12.1997)

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

HAGINO, Taira  
Eikoh Patent Office  
28th floor, ARK Mori Building  
12-32, Akasaka 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 107-6028  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 31 January 2000 (31.01.00)	
Applicant's or agent's file reference P-33212	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/05819	International filing date (day/month/year) 21 October 1999 (21.10.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 22 October 1998 (22.10.98)
Applicant COSMO RESEARCH INSTITUTE et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

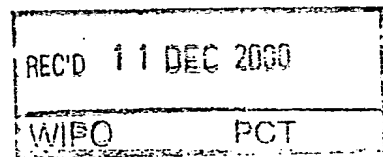
<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
22 Octo 1998 (22.10.98)	10/318333	JP	21 Janu 2000 (21.01.00)
25 May 1999 (25.05.99)	11/144750	JP	21 Janu 2000 (21.01.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Carlos Naranjo  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 P-33212	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05819	国際出願日 (日.月.年) 21.10.99	優先日 (日.月.年) 22.10.98
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C07D341/00, B01J31/22, G01N21/59, C07C205/22, C07C201/12, C07D231/46, C07B33/00, C07B37/06		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社 コスモ総合研究所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で                      ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 15.05.00	国際予備審査報告を作成した日 27.11.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  富永 保 印	4 P 9159
電話番号 03-3581-1101 内線 3490		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	3-15	有
	請求の範囲	1, 2	無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-15	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-15	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: Bull. Chem. Soc. Jpn., (1998), 71(7), p. 1597-1603  
文献2: Tetrahedron Lett., (1998), 39(41), p. 7559-7562  
文献3: Chem. Lett., (1998), (7)p. 625-6  
文献4: JP, 9-227553, A  
文献5: JP, 10-77282, A  
文献6: JP, 10-77281, A

## 説明:

国際調査報告で引用された上記文献1-3には、請求の範囲1に記載された環状フェノール硫化物の金属錯体、金属塩が記載されており、請求の範囲1, 2に記載された発明はこれと同一である。したがって、請求の範囲1, 2に記載された発明は新規性・進歩性を有しない。

上記文献1-6には、請求の範囲3-15に記載された発明は記載されていないから、これら発明は新規性を有する。

しかしながら、種々の金属が酸化、加水分解等の化学反応触媒として、また、化学センサーとして用いられることは周知の技術的事項であるから(要すれば、上記文献4-6参照)、上記文献1, 2に記載された金属錯体をこれらの用途に用いることは当業者が容易に行うことと認められる。したがって、請求の範囲3-15に記載された発明は進歩性を有しない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
WO, 99/29683, A1 [PX]	17.06.99	08.12.98	09.12.97

## 2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

EP

US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P-33212	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/05819	国際出願日 (日.月.年) 21.10.99	優先日 (日.月.年) 22.10.98
出願人(氏名又は名称) 株式会社コスモ総合研究所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第        図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C07D341/00, B01J31/22, G01N21/59, C07C205/22, 201/12  
C07D231/46, C07B33/00, 37/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C07D341/00, B01J31/22, G01N21/59, C07C205/22, 201/12  
C07D231/46, C07B33/00, 37/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	IKI Nobuhiko et al., "High complexation ability of thiacalixarene with transition metal ions. The effects of replacing methylene bridges of tetra(p-t-butyl)calix[4]arenetetrol by epithio groups", Bull. Chem. Soc. Jpn., (1998), 71(7), p. 1597-1603	1-15
X	IKI Nobuhiko et al., "Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl- and sulfonylcalix[4]arenes and their coordination ability to metal ions", Tetrahedron Lett., (1998), 39(41), p. 7559-7562	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.11.99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永 保



4P

9159

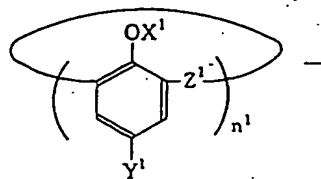
電話番号 03-3581-1101 内線 3490

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 第III欄 要約 (第1ページの5の続き)

各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができ、特にペルオキシダーゼ様活性や高いリン酸ジエステルの加水分解活性を有し、しかも塩基配列認識部位と容易にハイブリットできる金属錯体を提供する。また、該ペルオキシダーゼ様活性を有する金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法を提供する。下記一般式で表される環状フェノール硫化物に、第8族、1A～7A族、1B族及び3B族の金属から選ばれる少なくとも1種を接触させて環状フェノール硫化物金属錯体とし、過酸化水素による酸化反応触媒又はリン酸ジエステルの加水分解反応触媒にする。また、加水分解反応触媒を用いて過酸化水素の分析を行う。



(式中、 $X^1$ は水素原子、炭化水素基等、 $Y^1$ は水素原子、炭化水素基等である。 $Z^1$ は $S^{m^1}$ 等、 $m^1$ は1～7の整数である。 $n^1$ は4～8の整数である。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	IKI Nobuhiko et al., "A new water-soluble host molecule derived from thiocalixarene", Chem. Lett., (1998), (7), p. 625-626	1, 2
Y	JP, 9-227553, A (株式会社コスモ総合研究所), 2. 9月. 1997 (02. 09. 97), 特許請求の範囲、第2欄 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 10-77282, A (株式会社コスモ総合研究所), 2. 4. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲、第2 欄 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 10-77281, A (株式会社コスモ総合研究所), 2. 4. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲、第2 欄 (ファミリーなし)	1-15
P, X	WO, 99/29683, A1 (株式会社コスモ総合研究所), 1. 7. 6月. 1999 (17. 06. 99), 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, -2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



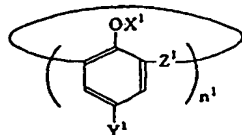
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C07D 341/00, B01J 31/22, G01N 21/59, C07C 205/22, 201/12, C07D 231/46, C07B 33/00, 37/06		A1	(11) 国際公開番号 WO00/23435
			(43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05819		(22) 国際出願日 1999年10月21日(21.10.99)	
(30) 優先権データ 特願平10/318333 1998年10月22日(22.10.98) 特願平11/144750 1999年5月25日(25.05.99)		JP JP	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 コスモ総合研究所 (COSMO RESEARCH INSTITUTE)[JP/JP] 〒108-0023 東京都港区芝浦四丁目9番25号 Tokyo, (JP) コスモ石油株式会社(COSMO OIL CO., LTD.)(JP/JP) 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 尾堂順一(ODO, Junichi)[JP/JP] ✓ 〒700-0086 岡山県岡山市津島西坂一丁目2番27号 Okayama, (JP) 河原宣子(KAWAHARA, Nobuko)[JP/JP] ✓ 〒732-0821 広島県広島市南区大須賀町17番5-607号 Hiroshima, (JP) 明石孝一(AKASHI, Koichi)[JP/JP] ✓ 〒769-2702 香川県天川郡白鳥町松原35-1 Kagawa, (JP)
		宮野壮太郎(MIYANO, Sotaro)[JP/JP] ✓ 〒982-0222 宮城県仙台市太白区人來田一丁目12番6号 Miyagi, (JP) 壹岐伸彦(IKI, Nobuhiko)[JP/JP] ✓ 〒980-0865 宮城県仙台市青葉区川内亀岡町68番地 亀岡住宅第一地区1-14 Miyagi, (JP) 諸橋直弥(MOROHASHI, Naoya)[JP/JP] ✓ 〒981-3108 宮城県仙台市泉区松陵二丁目15番地の5 Miyagi, (JP) 竹矢晴彦(TAKEYA, Haruhiko)[JP/JP] ✓ 宮成節子(MIYANARI, Setsuko)[JP/JP] ✓ 熊谷仁志(KUMAGAI, Hitoshi)[JP/JP] ✓ 〒340-0112 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社 コスモ総合研究所 研究開発センター内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: sCYCLIC PHENOL SULFIDE-METAL COMPLEXES, CATALYSTS COMPRISING THE SAME AND ANALYTICAL METHODS FOR HYDROGEN PEROXIDE

(54) 発明の名称 環状フェノール硫化物金属錯体、それからなる触媒及び過酸化水素の分析方法



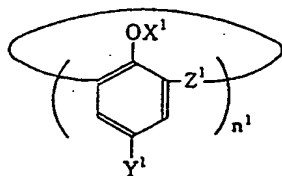
(2)

# (57) Abstract

Metal complexes which serve as catalysts in various chemical reactions or as materials in the information-electronics industry, exhibit peroxidase-like activities or high hydrolytic activities for phosphoric diesters, and can easily hybridize with base sequence recognition sites; and novel analytical methods for hydrogen peroxide with the complexes exhibiting peroxidase-like activities. The above metal complexes are prepared by bringing a cyclic phenol sulfide represented by general formula (2) into contact with at least one member selected from among Group 8, 1A to 7A, 1B and 3B metals, and are usable as catalysts for the oxidation with hydrogen peroxide or those for the hydrolysis of phosphoric diesters, the hydrolysis catalysts being useful also in the analysis for hydrogen peroxide. In said formula X¹ is hydrogen, a hydrocarbon group or the like; Y¹ is hydrogen, a hydrocarbon group or the like; Z¹ is Sm¹ or the like; m¹ is an integer of 1 to 7; and n¹ is an integer of 4 to 8.

## (57)要約

各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができ、特にペルオキシダーゼ様活性や高いリン酸ジエステルの加水分解活性を有し、しかも塩基配列認識部位と容易にハイブリットできる金属錯体を提供する。また、該ペルオキシダーゼ様活性を有する金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法を提供する。下記一般式で表される環状フェノール硫化物に、第8族、1A～7A族、1B族及び3B族の金属から選ばれる少なくとも1種を接触させて環状フェノール硫化物金属錯体とし、過酸化水素による酸化反応触媒又はリン酸ジエステルの加水分解反応触媒にする。また、加水分解反応触媒を用いて過酸化水素の分析を行う。



(式中、X¹は水素原子、炭化水素基等、Y¹は水素原子、炭化水素基等である。Z¹はS m¹等、m¹は1～7の整数である。n¹は4～8の整数である。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CR コスタ・リカ  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェッコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク

DM ドミニカ  
EE エストニア  
ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
GR ギリシャ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国

KZ カザフスタン  
LC セントルシア  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レソト  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MA モロッコ  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノールウェー  
NZ ニュー・ジーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア

RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シエラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TZ タンザニア  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴィエトナム  
YU ユーゴスラヴィア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明 細 書

## 環状フェノール硫化物金属錯体、それからなる触媒及び過酸化水素の分析方法

技術分野

本発明は、新規な環状フェノール硫化物金属錯体並びに該環状フェノール硫化物金属錯体から成る過酸化水素による酸化反応触媒及びリン酸ジエステルの加水分解反応触媒に関する。

また、該環状フェノール硫化物金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法に関する。

背景技術

過酸化水素は、紙・パルプや繊維の漂白剤、工業薬品の酸化剤及び医薬品や食品の漂白剤や殺菌剤などとして、各分野において広く利用されている。しかし、過酸化水素は、発ガン性が指摘され、また、生体では特定の酸化酵素の作用により生成するため、特に臨床化学や食品化学において、定量分析の必要な物質の一つである。

過酸化水素の定量分析法としては、従来、ルミノール化学発光法、ヨウ素滴定法及び酸素電極法などが知られているが、それぞれ、試料溶液の調製法による感度への影響、共存金属イオンの定量値への影響及び分析所要時間の長さなどの問題があり、臨床化学分析や食品化学分析等では、ペルオキシダーゼの酵素反応が汎用されている。

しかし、ペルオキシダーゼ酵素法においては、酵素は一般的に高価であり、しかも、一般試薬に比較して安定性や均一性に問題を有するため、正確な定量値を得難いという問題を抱えているといわれ、酵素に代わりうる活性を有する化合物の評価を含め、検討が進められている。

すなわち、定量性に優れた簡便な過酸化水素の定量分析方法が望まれており、また、この分析方法において利用できる、化学的安定性や物理的安定性に優れ、安価な、ペルオキシダーゼ様活性を有する分析試薬として利用できる新規な化合物が望まれているといえる。

一方、近年、遺伝子工学の発展と共に、DNAやRNA等の遺伝子を選択的に切断できる化合物の探索研究が精力的に行われている。

DNAやRNAは生物の遺伝情報の保存と発現をつかさどっている。したがって、これらを選択的に切断することにより、すなわち、人工の制限酵素を開発することにより、ヒトの遺伝子の解明をはじめとして、バイオテクノロジーやガン治療において非常に重要な役割を果たすものと期待されている。

特に、ヒトゲノム計画の完遂により、ヒトの遺伝子の全容解明がなされると、遺伝子の選択的な切断は、必要不可欠な技術として重要である。

人工制限酵素には、塩基配列を選択的に認識する機能と核酸を効率的に切断する機能が求められる。これまで、塩基配列認識部位に鉄錯体を結合させ、この錯体が発生するヒドロキシラジカルにより糖鎖を破壊し、DNAを切断するという人工制限酵素が報告されている。しかし、この人工酵素は、切断位置の自在性や切断末端の形態に問題を残し、ひろくこの分野で活用することは困難であると言われている。

DNAはデオキシリボヌクレオシドがリン酸ジエステル結合で連結された高分子であり、天然の制限酵素と同様に、リン酸ジエステル結合の加水分解により核酸を切断することが望まれる。

DNAのリン酸ジエステル結合は非常に安定であり、長らくこれを非酵素的に加水分解することはできなかったが、近年、小宮山らがランタニド錯体により加水分解できることを報告した（化学，48（9）：654，（1993）など）。これらの結果により、リン酸ジエステルの加水分解活性についてはかなりの進歩を示したが、しかし、まだ、限られた条件下での活性であること、リン酸ジエステルに隣接する核酸塩基の影響、あ



るいは塩基配列認識部位とのハイブリット化など多くの課題を残していると言われている。

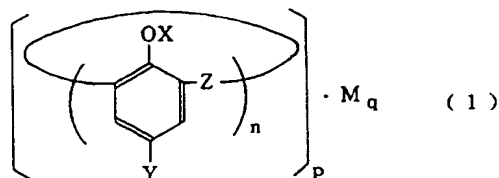
したがって、なお、生理条件下でのリン酸ジエステル加水分解に対し高い活性と選択性を有する人工制限酵素材料が待望されている。

### 発明の開示

本発明の目的は、したがって、新規な金属錯体、特に、化学的安定性や物理的安定性に優れ、簡便な方法で製造でき、安価な、各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができ、特にペルオキシダーゼ様活性や高いリン酸ジエステルの加水分解活性を有する金属錯体を提供することにある。

また、本発明の目的は、該ペルオキシダーゼ様活性を有する金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法を提供することにある。

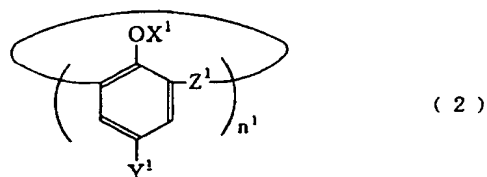
本発明は、一般式（１）



（式中、Xは水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、Yは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホン基又はスルホン酸基である。ZはS<sub>m</sub>、SO又はSO<sub>2</sub>であり、mは1～7の整数である。nは4～8の整数であり、また、Mは第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属であり、p、qは組成比を表し、

1以上の整数である。)で表されることを特徴とする環状フェノール硫化物金属錯体を提供するものである。

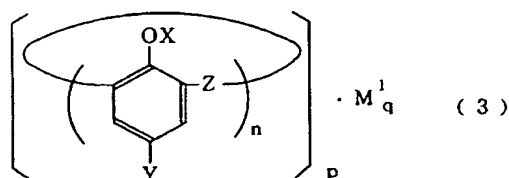
また、本発明は、一般式(2)



(式中、X¹は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、Y¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホニルオキシ基又はスルホン酸基である。Z¹はS<sup>m¹</sup>、SO又はSO<sub>2</sub>であり、m¹は1～7の整数である。n¹は4～8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物に、第8族、1A～7A族、1B族及び3B族の金属から選ばれる少なくとも1種を接触させることにより得られることを特徴とする上記一般式(1)の環状フェノール硫化物金属錯体の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、上記一般式(1)に記載された環状フェノール硫化物金属錯体及び担体からなることを特徴とする化学反応触媒組成物を提供するものである。

また、本発明は、一般式(3)



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、Yは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホニルオキシ基又はスルホン酸基であり、ZはS、SO又はSO<sub>2</sub>であり、mは1～7の整数である。nは4～8の整数であり、また、M'は遷移金属又は希土類金属であり、p、qは組成比を表し、1以上の整数である。) で表される環状フェノール硫化物金属錯体及び担体からなることを特徴とする、過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する組成物を提供するものである。

また、本発明は、過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する該環状フェノール硫化物金属錯体又は固体の担体に混合又は担持させた過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する該環状フェノール硫化物金属錯体を用いる新規な過酸化水素の分析方法を提供するものである。

また、本発明は、上記一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体及び担体からなることを特徴とするリン酸ジエステルの加水分解反応触媒組成物を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体の触媒作用を用いて、過酸化水素と4-アミノアンチピリン(4-AAP)とフェノールとの反応で生成するキノイド型色素の生成量を示す505nmの吸光度をpH毎に測定した結果を示したグラフである。

第2図は、本発明の環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体の触媒作用を用いて、過酸化水素と4-AAPとフェノールとの反応で生成するキノイド型色素の生成量を示す505nmの吸光度を0～100μg/mlの過酸化水素の濃度において測定した結果を示したグラフである。

第3図は、本発明の環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体の触媒作用を用いて、pH4～11においてナトリウムビス(*p*-ニトロフェニル)ホスフェート(BNPP)を加水分解させ、この加水分解生成物である*p*-ニトロフェノレート( $\lambda_{\max}$ : 400nm)の400nmにおける吸光度を測定し、各pHにおける吸光度を示したグラフである。

第4図は、本発明の環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体を触媒とするBNPPの加水分解反応を行い、使用した触媒を回収し、再使用し、その加水分解反応を繰り返して5回おこない、それぞれの加水分解反応における*p*-ニトロフェノレート( $\lambda_{\max}$ : 400nm)の400nmにおける吸光度を測定したグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(1)中のXは水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基である。

Xの炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に制限はないが、好ましくは1～10、特に好ましくは1～6である。これらの炭化水素基は、飽和でも不飽和でもよく、直鎖でも枝分かれしていても環状でもよい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、ビニル、アリル、シクロヘキシル、フェニルなどが挙げられる。

また、Xのアシル基の炭素数は、1以上であれば特に制限はないが、好ましくは1～10、特に好ましくは1～7である。アシル基の適当な具体例としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、オキサリル、マロニル、サクシニル、ベンゾイル、アクリロイル、メタクリロイル、クロトニルなどが挙げられる。

Xのカルボキシアルキル基の炭素数は、2以上であれば特に制限されないが、好ましくは2～15、特に好ましくは2～13である。カルボキシアルキル基の適当な例とし

ては、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ などが挙げられる。

Xのカルバモイルアルキル基の炭素数は、2以上であれば特に制限ないが、好ましくは2～15、特に好ましくは2～13である。カルバモイルアルキル基の適当な例としては、 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  (Phはフェニル基を表わす)などが挙げられる。

これらの炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基の水素原子は、炭化水素基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アシル基、アミノ基、アミド基、水酸基などの官能基により置換されていてもよい。

なお、Xの炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基の炭素数が増加すると、一般に、金属との錯体形成能が低下する傾向がある。

一般式(1)において、Xは1分子中に4～8個存在するが、それらのXはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。複数のX中の水素原子以外のXの存在比が高いと金属との錯体形成能が低下する場合がある。

一般式(1)中のYは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホンオキシ基又はスルホン酸基である。

Yの炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に制限されないが、好ましくは1～30、より好ましくは1～18である。これらの炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和炭化水素基、脂環式炭化水素基、脂環式一脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族一脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、tert-オクチル、n-ノニル、イソノニル

ル、*n*-ドデシルなどのアルキル基、及びエチレンやプロピレン、ブチレンの重合物あるいはそれらの共重合物からなる基などが挙げられる。アルキル基は、直鎖でも枝分かれしていても環状でもよい。

不飽和脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばビニル、アリル、イソプロペニル、2-ブテニルなどのアルケニル基、アルキニル基、及びアセチレンやブタジエン、イソプレンの重合物あるいはそれらの共重合物からなる基などが挙げられる。

脂環式炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシルなどのシクルアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基が挙げられる。

脂環式-脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばシクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチルなどのシクロアルキル基、シクロアルケニル基又はシクロアルキニル基で置換されたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基などが挙げられる。

芳香族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばフェニル、ナフチルなどのアリール基、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、ブチルフェニルなどのアルキルアリール基などが挙げられる。

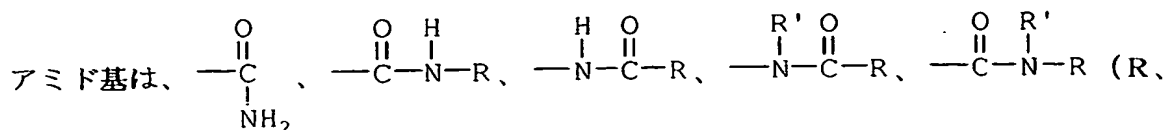
芳香族-脂肪族炭化水素基の適当な具体例としては、例えばベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、メチルフェニルエチルなどのアラルキル基が挙げられる。

なお、これらの炭化水素基は、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基又はニトロ基などの官能基により置換されてもよい。

また、ハロゲン化炭化水素基は、前記のYにおいて説明した炭化水素基と同様なものにハロゲン原子が置換したものが挙げられ、好ましいものも同様である。

ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子のいずれでもよい。

アシル基は、前記のXにおいて説明したアシル基と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。



R' はそれぞれ独立して炭化水素基を表わし、R、R' の具体例は前記のYにおいて説明した炭化水素基が挙げられる) などが挙げられる。

アルコキシスルホニルオキシ基のアルキル部分の具体例は、前記のYにおいて説明した炭化水素基で挙げられたアルキル基が挙げられる。

水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基及びアルコキシスルホニルオキシ基は、それぞれの基を構成する水素原子のうち一部又は全部が炭化水素基で置換されていてもよい。この炭化水素基は、Xにおいて説明した炭化水素基と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

また、一般式(1)中のYのスルホン酸基は、スルホン酸( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、又はスルホン酸の金属塩、アンモニウム塩、低級アルキルアンモニウム塩、低級アルカノールアンモニウム塩、ピリジニウム類の塩である。

Yのスルホン酸基中の金属の具体例は、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属又はカルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属などが挙げられる。

Yのスルホン酸基中の低級アルキルアンモニウムは、好ましくはそのアルキル部分が炭素数1～12で、その具体例は、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、n-ブチルアンモニウム、イソブチルアンモニウム、n-ペンチルアンモニウム、イソペンチルアンモニウム、sec-ペンチルアンモニウム、tert-ペンチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ジ-n-ブチルアンモニウム、ジイソブチルアンモニウム、ジsec-ペンチルアンモニウム、ジtert-ペンチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

Yのスルホン酸基中の低級アルカノールアンモニウムは、好ましくはそのアルキル部分が炭素数1～10で、その具体例としては、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウムなどが挙げられる。

また、Yのスルホン酸基中のピリジニウム類の具体例としては、ピリジニウム、N-メチルピリジニウムなどが挙げられる。

一般式(1)においてYは1分子中に4～8個存在するが、それらのYはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式(1)中のZはSm、SO又はSO<sub>2</sub>である。

Smはスルフィド基やジスルフィド基などのポリスルフィド基であり、Smのmは1～7の整数であり、好ましくは1～3である。複数あるSmのmは同一であってもよいし、異なってもよい。また、SOはスルフィニル基であり、SO<sub>2</sub>はスルホニル基である。

一般式(1)において、Zは1分子中に4～8個存在し、それらのZはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよいが、複数のZ中のSm以外のZ、すなわち、スルフィニル基やスルホニル基の存在比が高いと遷移金属や希土類金属との錯体形成能が低下する場合がある。

一般式(1)中のnは、4～8の整数である。

一般式(1)中のMは、第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属である。

第8族の金属の具体例としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)が挙げられる。

第1A及び2A族のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の具体例としては、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)などが挙げられる。



第3A～7A族の金属の具体例としては、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a)、タングステン (W)、レニウム (R e) など、さらにはランタン (L a)、セリウム (C e)、ネオジム (N d)、サマリウム (S m)、ユーロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u) などの希土類金属が挙げられる。

また、第1B及び3B族の金属としては、銅 (C u)、銀 (A g)、金 (A u)、アルミニウム (A l)、ガリウム (G a)、インジウム (I n)、タリウム (T l) が挙げられる。

一般式 (1) 中のMは、好ましくは第8族、3A～7A族、又は1B族の金属である。

一般式 (1) 中のp、qは組成比を表し、1以上の整数である。p、qは、金属種、環状フェノール硫化物種、溶媒種などにより、異なるが、1対1である場合が多い。

次に、一般式 (3) の環状フェノール硫化物金属錯体について説明する。

一般式 (3) の環状フェノール硫化物金属錯体は、一般式 (1) の環状フェノール硫化物金属錯体におけるMがM'である以外は、同一である。したがって、一般式 (3) 中のX、Y、Z、m、n、p及びqは、一般式 (1) 中のX、Y、Z、m、n、p及びqと内容、条件が同一であり、好ましいものも同一である。

一般式 (3) 中のM'は、遷移金属又は希土類金属である。

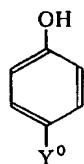
遷移金属及び希土類金属の適当な具体例としては、第8属の鉄 (F e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、ルテニウム (R u)、ロジウム (R h)、パラジウム (P d)、オスミウム (O s)、イリジウム (I r)、白金 (P t) をはじめとして、第3A～7A族、1B及び2B族のチタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、銀 (A g)、カドミウム (C

d)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、レニウム(Re)、金(Au)、水銀(Hg)などが挙げられる。

次に、一般式(1)及び一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体の製造法に関して説明する。

一般式(1)及び一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体は、それぞれ一般式(2)で表される環状フェノール硫化物に金属を接触させることにより得られる。

一般式(2)の環状フェノール硫化物の製造例は、特開平9-227553号及びW O 9 8 / 0 9 9 5 9 明細書に記載されている。適当な製造例としては、先ず、一般式(4)



(4)

(式(4)中、Y<sup>0</sup>は炭化水素基である。)

で表される4位に炭化水素基を有するアルキルフェノール類と、適当量の単体硫黄を、適当量のアルカリ金属試薬及びアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下反応させる方法である。

アルキルフェノール類と単体硫黄の原料仕込比は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、単体硫黄が0.1グラム当量以上であり、好ましくは0.35グラム当量以

上である。単体硫黄の原料仕込比の上限は特に限定されないが、アルキルフェノール類 1 グラム当量に対し、20 グラム当量以下が好ましく、特に 10 グラム当量以下が好ましい。

アルカリ金属試薬としては、例えばアルカリ金属単体、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。また、アルカリ土類金属試薬としては、例えばアルカリ土類金属単体、水素化アルカリ土類金属、水酸化アルカリ土類金属、酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ土類金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ土類金属などが挙げられる。

アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量は、アルキルフェノール類 1 グラム当量に対し、0.005 グラム当量以上であり、好ましくは 0.01 グラム当量以上である。アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量の上限は特に制限はないが、好ましくは 10 グラム当量以下であり、特に好ましくは 5 グラム当量以下である。

生成した環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基の水素原子は、必要により、一般式 (2) の水素原子以外の X' に転換できる。

この転換方法例は、特開平 9-227553 号明細書に記載されている。適当な製造例としては、環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基を、アセチルクロリドなどのアシル化剤によりアシル化する方法が挙げられる。また、環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基の水素原子をアルカリ金属に置換し、これをハロゲン化炭化水素と反応させることにより、炭化水素基に転換する方法が挙げられる。

また、生成した環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基に対して p 位の炭化水素基は、必要により、水素原子に転換できる。

この転換方法例は、特開平 10-77282 号明細書に記載されている。適当な製造例としては、環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基に対して p 位の炭化水素基を、塩化アルミニウムなどの触媒を用いて脱炭化水素する方法が挙げられる。

一般式 (2) の水素原子及び炭化水素基以外の Y<sup>1</sup> に転換する方法例は、特開平 9-227553 号明細書に記載されている。適当な製造例としては、一般式 (2) の Y<sup>1</sup> を水素原子とした環状フェノール硫化物に、硝酸などの適当なニトロ化剤を作用させることにより、ニトロ基に転換する方法が挙げられる。

ニトロ基は、鉄/塩酸などの適当な還元剤を用いて還元することにより、アミノ基に転換できる。また、さらに、亜硝酸ナトリウムなどを用いてジアゾ化し、これを塩酸などの存在下、塩化銅などの適当なハロゲン化剤あるいは水を作用させることにより、それぞれハロゲン基あるいは水酸基に転換できる。

また、脱炭化水素した環状フェノール硫化物に、必要ならばルイス酸などの触媒の存在下、酸ハロゲン化物を反応させることにより、アシル基に転換する方法が挙げられる。

さらに、生成した環状フェノール硫化物中間体のフェノール性水酸基に対して p 位の炭化水素基をスルホン酸基に転換できる。この転換の方法例は、WO 99/29683 明細書に記載されている。適当な製造例は、環状フェノール硫化物中間体を硫酸中で懸濁、加熱攪拌する方法である。

この反応において使用する硫酸の濃度は 80% 以上にすればよいが、好ましくは 90% 以上である。

硫酸の使用量は、特に制限はないが、通常環状アルキルフェノール硫化物 1 g 当たり 5~200 ml にすればよい。

反応温度は、70℃ 以上が好ましいが、より好ましくは 80℃ 以上である。

また、反応時間は特に制限はないが、通常 2 時間以上 30 時間以下であれば良い。

反応終了後、反応生成物を水で希釈し、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアンモニウム塩、低級アルカノールアンモニウ

ム塩、ピリジニウム類の塩を用いて塩析することにより、一般式(2)においてY'がスルホン酸基である環状フェノール硫化物を得ることができる。

また、環状フェノール硫化物のスルフィド基は、一般式(2)におけるスルフィド基以外のZ'に転換できる。

この転換方法例は、WO 98/09959に記載されている。適当な製造例としては、スルフィド基を過酸化水素や過ホウ酸ナトリウムなどの酸化剤を用いて酸化することにより、スルフィニル基やスルホニル基に転換する方法が挙げられる。

このようにして得られた一般式(2)で表される環状フェノール硫化物に、それぞれ金属を作用させることにより、一般式(1)又は一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体を製造することができる。

一般式(2)で表される環状フェノール硫化物に金属を作用させる方法としては、環状フェノール硫化物と金属とを接触させる方法が挙げられる。接触させる適当な方法例としては、環状フェノール硫化物を溶解させた溶液と金属を溶解させた溶液とを、攪拌、振盪又は加熱還流などにより、互いに接触させる方法が挙げられる。

一般式(2)で表される環状フェノール硫化物には、非水溶性のものと水溶性のものがあり、環状フェノール硫化物を溶解させる溶媒としては、環状フェノール硫化物が非水溶性である場合は非水溶性の溶媒が、環状フェノール硫化物が水溶性である場合は水溶性の溶媒が挙げられる。

非水溶性の溶媒の適当な具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、及び灯油、軽油などの鉱油が挙げられる。

また、水溶性の溶媒の適当な具体例としては、水、エタノールなどのアルコール、ピリジン、アセトンなどが挙げられる。

溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

溶媒に対する一般式(2)で表される環状フェノール硫化物の濃度は、該環状フェノール硫化物のそれぞれの溶媒への溶解度によって上限が限定される以外は、特に制限はなく、通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ M}$ である。

一般式(1)で表される環状フェノール硫化物金属錯体を製造するために、一般式(2)で表される環状フェノール硫化物に作用させる金属は、第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属である。これらの具体例は一般式(1)のMで挙げられた金属と同様なものが挙げられる。

錯体形成時の金属イオン(金属塩)は、実質的に一般式(2)の硫化物の分子数以上に存在すれば良いが、反応作業の効率と、経済性の兼ね合いから、通常硫化物に対して1.2倍から100倍モルが使用される。大過剰の金属イオン(金属塩)を用いる場合は、錯体形成処理後の水溶液を回収再利用することで、経済的負担を軽減できる。水溶性の硫化物を用いる場合は、均一系水溶液での錯体形成が好ましく、例えば、硫化物の水溶液に金属塩水溶液を加えることで実施できる。この場合は、錯形成に関与しなかった金属イオン(金属塩)を分離する必要から、大過剰の金属の使用は不利であり、通常硫化物水溶液に対して、1.2倍から5倍モルの金属イオン(金属塩)水溶液を加える。この方法では、未反応または過剰量の金属イオン(金属塩)が溶液中に残存するが、これはイオン交換樹脂等を用いて除去すれば良い。

また、一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体を製造するために、一般式(2)で表される環状フェノール硫化物に作用させる金属は、遷移金属又は希土類金属である。これらの具体例は一般式(3)のM'で挙げられた金属と同様なものが挙げられる。

また、一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体を製造するための条件等は、上記一般式(1)で表される環状フェノール硫化物金属錯体を製造する時と同様である。

一般式(2)で表される環状フェノール硫化物に作用させる金属としては、種々の金属化合物を用いることができる。

金属化合物の適当な具体例としては、ハロゲン化物や硝酸塩あるいはピクリン酸などの有機酸との塩などの金属塩が挙げられるが、カルボニルやアセチルアセトンなどの有機配位子との配位化合物を用いることもできる。

金属を溶解させる溶媒としては、金属化合物の種類により、すなわち、金属塩の場合は水溶性の溶媒を、また、有機の配位化合物の場合は非水溶性の溶媒をそれぞれ挙げることができる。水溶性の溶媒、非水溶性の溶媒とも、前記の溶媒と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

溶媒に溶解させる金属の濃度は、特に制限はなく、 $1 \times 10^{-6}$ M程度でも十分に錯体形成を行うことができる。金属の濃度を高くすることに不都合は無く、接触させる硫化物とのモル比、2層系の場合は接触させる液層の体積比等を勘案して決定できる。ただし、前述のように、大過剰の金属を均一系で用いる場合は、過剰量の金属の回収に多大な労力を有することから、また2層系の場合は液-液接触効率の面から、使用する金属及び硫化物の溶解度が上限となる。

金属の溶媒が水である場合、金属水溶液のpHには特に制限はないが、好ましくはpHが3～11である。pHが3未満に下がってゆくと、金属が環状フェノール硫化物との錯体を形成する際の形成率が低下する傾向にあり、環状フェノール硫化物との接触時間を長時間必要とするようになる。

環状フェノール硫化物と金属との錯体形成操作は、環状フェノール硫化物を溶解させた溶液と金属を溶解させた溶液との攪拌、振盪又は加熱還流などを行うことにより互いに接触させることにより行われる。

錯形成時の反応温度に特段の制限はなく、使用する溶媒の凝固点よりも高温で、沸点以下であれば実施可能である。しかしながら、あまりに低温では、硫化物の溶解度が下

がり析出が起こる場合がある。また、加熱還流による攪拌効果を利用する目的においては、沸点付近で反応を行なうことが好都合である。

攪拌、振盪の条件は、特に制限はないが、通常1～72時間行なえばよく、一般に、激しく振盪、攪拌を行った方が効率的である。振盪は、通常毎分100～400回程度行えばよい。

環状フェノール硫化物が非水溶性であり、これを溶解させた溶媒が非水溶性である場合、水溶性の溶媒に金属を溶解させ、互いに接触させることにより、生成した環状フェノール硫化物金属錯体は非水溶性の溶媒に移行する。

なお、環状フェノール硫化物が水溶性である場合は、環状フェノール硫化物を溶解させる溶媒と金属を溶解させる溶媒と同一の溶媒を使用することができる。

また、金属が有機物との配位化合物の場合は、環状フェノール硫化物と非水溶性の溶媒に加え、加熱還流を行うことができる。

加熱還流の条件は、溶媒の沸点以下であれば特に制限はなく、通常1～72時間行えばよい。

このようにして得られた環状フェノール硫化物と金属との錯体を含む溶液から、非水溶性の溶媒又は水溶性の溶媒を留去などの公知の方法にしたがって除去することにより、本発明の環状フェノール硫化物金属錯体をそれぞれ単離することができる。

また、単離した環状フェノール硫化物金属錯体は、必要により、再結晶することができる。再結晶は、公知の方法により、溶媒として、例えば酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、ジオキサン、トルエンなどやクロロホルム／アセトン、ベンゼン／メタノール、トルエン／エタノールなどの混合溶媒を用いて行うことができる。

本発明の環状フェノール硫化物金属錯体は、必要により、さらに、固体の担体に混合又は担持させることができる。

過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性を有する環状フェノール硫化物金属錯体を用いる過酸化水素の分析においては、環状フェノール硫化物金属錯体をそのまま又は



溶液に溶解させて用いることができるが、固体の担体に混合又は担持して用いる方がより簡便であり有利である。

一般式(1)中のYがスルホン酸基である環状フェノール硫化物金属錯体は水溶性であり、該環状フェノール硫化物を溶解させる溶媒としては、水溶性の溶媒が挙げられる。水溶性の溶媒の好適な例としては、水が挙げられる。

固体の担体としては、シリカゲル、イオン交換樹脂、イオン交換体、ガラス、カーボン、ケイソウ土、セルロース、キトサンなどが挙げられ、特に制限はないが、好ましいのは弱い塩基性の陰イオン交換樹脂や陰イオン交換体、セルロース、キトサンなどである。

接触操作は、環状フェノール硫化物金属錯体を溶解させた溶液と固体の担体とを、振盪、攪拌などにより互いに混合させることにより行われる。振盪、攪拌の条件は特に制限はなく、混合した後静置しても構わない。

固体の担体又はこれを含む溶液とを接触させる温度は、使用する溶媒の沸点以下であれば特に制限はなく、通常は、5℃～35℃の室温付近で行えばよい。

なお、環状フェノール硫化物金属錯体を固体の担体に混合又は担持させる方法としては、このように予め環状フェノール硫化物金属錯体を製造した後に、これを固体の担体と接触させてもよいが、環状フェノール硫化物を予め同様の方法で固体の担体に混合又は担持させ、その後、これに金属を作用させ金属との錯形成を行ってもよい。

環状フェノール硫化物金属錯体を固体の担体に混合又は担持させて用いる場合、その環状フェノール硫化物金属錯体の含有量は、特に制限ないが、担体1g当たり1～500μmolが好ましく、20～200μmolが特に好ましい。

一般式(1)で表される環状フェノール硫化物金属錯体は、各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができる。

また、一般式(3)で表される環状フェノール硫化物金属錯体又は固体の担体に混合又は担持させた該環状フェノール硫化物金属錯体(以下、「本発明の錯体」としばしば

略記する)を用いることにより、過酸化水素による酸化反応の触媒として用いること、及び過酸化水素の分析を行うことができる。

本発明の錯体を過酸化水素による酸化反応の触媒として用いる時は、本発明の化合物の存在下、酸化可能物質と過酸化水素を反応させる。過酸化水素による酸化反応に用いられる酸化可能物質は、過酸化水素により酸化されるものである限り、特に限定されず、その具体例としては、例えば、IQ (2-amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline)、MeIQ (2-amino-3,4-dimethylimidazo[4,5-f]quinoline)、MeIQ (2-amino-3,8-dimethylimidazo[4,5-f]quinoxaline)、TrpP-1 (3-amino-1,4-dimethylpyrido[4,3-b]indole)、TrpP-2 (3-amino-1-methylpyrido[4,3-b]indole)等の環境変異原物質などが挙げられる。

過酸化水素による酸化反応時の本発明の錯体の使用量は、特に制限はないが、少なすぎると反応速度が著しく低下する場合があります、多すぎると経済的見地から不利益になることがあるため、過酸化水素 1 モルに対して 0.01 ~ 3.5 モルが好ましく、特に 0.1 ~ 1.5 モルが好ましい。

過酸化水素の定量分析は、本発明の錯体の存在下、酸化可能物質と過酸化水素を反応させ、反応生成物の量を直接的又は間接的に測定することにより行われる。例えば、反応生成物の量を分光、蛍光、放射線などを利用して測定し、反応生成物の量の変化と過酸化水素の量から得られた検量線を利用して過酸化水素を検出・定量することが可能である。さらに、具体的には、過酸化水素と 4-アミノアンチピリン (4-AAP) とフェノールとを本発明の錯体の存在下で反応させ、生成するキノイド型色素の吸光度を 505 nm で測定し、吸光度の増加と過酸化水素の量が直線関係となることを利用して過酸化水素が定量される。

さらに、一般式 (3) で表される環状フェノール硫化物金属錯体又は固体の担体に混合又は担持させた該環状フェノール硫化物金属錯体を用いることにより、リン酸ジエステルの加水分解反応の触媒として用いることができる。

本発明の錯体をリン酸ジエステルの加水分解反応の触媒として用いる時は、本発明の化合物の存在下、リン酸ジエステルの加水分解反応が行われる。リン酸ジエステルの加水分解反応に用いられる試料の具体例としては、種々のリン酸ジエステルが挙げられるが、例えば、DNAやRNAの核酸関連化合物、及び3-ホスファチジルコリン、3-ホスファチジルエタノールアミン、3-ホスファチジルセリン、3-ホスファチジルエタノールアミン、1-アルコキシホスホリピド、3-ホスファチジルイノシトール、3-ホスファチジルグリセロールなどのリン脂質などが挙げられる。

リン酸ジエステルの加水分解時の本発明の担体使用量は、特に制限はないが、少なすぎると反応速度が著しく低下する場合があります、多すぎると経済的見地から不利益になることがあるため、リン酸ジエステル1モルに対して0.05～150モルが好ましく、特に0.5～70モルが好ましい。

本発明を製造例、実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。また、以下の製造例、実施例において、「*t*-Bu」は、*tert*-ブチル基を表わす。

#### 製造例1

5, 11, 17, 23-テトラ-*tert*-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア[19. 3. 1. 1<sup>3</sup>. 7 1<sup>9</sup>. 13 1<sup>15</sup>. 1<sup>9</sup>] オクタコサ-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (1) の合成:

4-*tert*-ブチルフェノール45.2gに、単体硫黄14.4gおよび水酸化ナトリウム3.0gを加え、窒素気流中、攪拌しながら、4時間かけて徐々に230℃に加熱し、さらに2時間攪拌を続けた。この間、反応で生成する水および硫化水素を除去した。反応中に留出した水は約0.8gであり、反応により生成した硫化水素は約6gであった。この反応混合物を室温まで冷却し、エーテル500mlを加え溶解させた後、

1 規定の硫酸水溶液で加水分解した。分液したエーテル層からエーテルを留去して得られた反応混合物を、さらにシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム）により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム／アセトンから再結晶させたところ、無色透明の結晶である生成物（I）4.32gが得られた。

この生成物（I）は、一般式（2）において、 $X^1=H$ 、 $Y^1=t-Bu$ 、 $Z^1=S$ （ $m^1=1$ ）、 $n^1=4$ である環状フェノール硫化物である。

以下に、物性を示す。

融点：320～322℃

$^1H-NMR$ ：（ $\delta$ , ppm,  $CDCl_3$ ）9.60（s, 4H, OH）, 7.64（s, 8H, ArH）, 1.22（s, 36H,  $C(CH_3)_3$ ）

$^{13}C-NMR$ ：（ $\delta$ , ppm,  $CDCl_3$ ）155.6, 144.7, 136.4, 120.5（Ar）, 34.2（ $C(CH_3)_3$ ）, 31.3（ $C(CH_3)_3$ ）

IR：（ $cm^{-1}$ , KRS-5）3324（OH）, 2962（CH）

MS：（ $m/z$ ）720（ $M^+$ ）

元素分析値（%）：

理論値 for  $C_{40}H_{48}S_4O_4$ ：C：66.62；H：6.71；S：17.79

測定値：C：66.37；H：6.57；S：17.22

## 製造例2

25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア〔19.3.1.1<sup>3, 7</sup>1<sup>9, 13</sup>1<sup>15, 19</sup>〕オクタコサー1（25）, 3, 5, 7（28）, 9, 11, 13（27）, 15, 17, 19（26）, 21, 23-ドデカエン-5, 11, 17, 23-テTRASルホン酸ナトリウム塩（11）の合成：

製造例1で得られた環状フェノール硫化物（I）152mgを濃硫酸15mlに懸濁させ、80℃に加熱し、4時間反応させた。この反応液を放冷後、精製水で100ml

に希釈し、未反応の環状フェノール硫化物をろ過した後、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、白色粉末 203 mg を得た。更に数回塩析を行い、生成物 (I I) 151 mg を得た。

この生成物 (I I) は、一般式 (2) において、 $X^1 = H$ 、 $Y^1 = SO_3Na$ 、 $m^1 = 1$ 、 $n^1 = 4$  である環状フェノール硫化物である。

以下に、物性を示す。

融点：370～390℃ (分解点)

$^1H-NMR$  : ( $\delta$ , ppm, 25 mg / 0.6 ml  $D_2O$ ) 8.87 (s, 8H, Ar H)

$^{13}C-NMR$  : ( $\delta$ , ppm, 25 mg / 0.6 ml  $D_2O$ ) 139.30, 136.89, 129.08, 124.79 (Ar)

FAB-MS ( $m/z$ ) : 905 ( $M^+ + 1$ )

元素分析値 (%) :

理論値 for  $C_{24}H_{12}S_8O_{16}Na_4$  : C : 31.46 ; H : 2.83 ; S : 28.35 ; Na : 10.16

測定値 : C : 31.2 ; H : 3.1 ; S : 28.7 ; Na : 10.1

### 製造例 3

5, 11, 17, 23-テトラ-*tert*-ブチル-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラスルフィニル [19.3.1.1<sup>3,7</sup>1<sup>9,13</sup>1<sup>15,19</sup>] オクタコサー 1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン (I I I) の合成 :

製造例 1 で得られた環状フェノール硫化物 (I) 1.8 g をクロロホルム 30 ml に溶解した。このクロロホルム溶液に、30% 過酸化水素水 5.7 g を予め 100 ml の氷酢酸に溶解させた溶液を 30 分かけて室温で滴下し、さらに 24 時間室温で攪拌した。

得られた反応溶液に水150mlを加え、クロロホルム(50ml×3)で抽出し、クロロホルム層を水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、得られた白色粉末522mgをメタノールで十分洗浄することにより、生成物(III)を485g得た。

この生成物(III)は、一般式(2)において、 $X^1=H$ 、 $Y^1=t-Bu$ 、 $Z^1=スルフィニル$ 、 $n^1=4$ である環状フェノールスルフィニル化合物である。

以下に、物性を示す。

融点：210℃(分解点)

$^1H-NMR$ ：( $\delta$ , ppm,  $Cl_2CDCDCl_2$ ) 9.20 (s, 4H, OH), 7.61 (s, 8H, ArH), 1.26 (s, 36H,  $C(CH_3)_3$ )

$^{13}C-NMR$ ：( $\delta$ , ppm,  $Cl_2CDCDCl_2$ ) 152.7, 142.4, 130.2, 128.0, 124.2, 122.8 (Ar), 34.8 ( $C(CH_3)_3$ ), 31.4 ( $C(CH_3)_3$ )

FT-IR：( $cm^{-1}$ , KBr) 3074 (br, OH), 2960 (s, CH), 1051, 998 (s, SO)

MS：( $m/z$ ) 785 ( $M^++1$ )

元素分析値 (%)

理論値 for  $C_{40}H_{48}S_4O_8$ ：C：61.20；H：6.16；S：16.34

測定値：C：61.1；H：6.3；S：15.9

#### 実施例1

製造例1により得られた環状フェノール硫化物(I) (一般式(2)において、 $X^1=H$ 、 $Y^1=t-Bu$ 、 $Z^1=S$  ( $m^1=1$ )、 $n^1=4$ である)と金属との錯体の調製：

環状フェノール硫化物(I)をクロロホルムに溶解させ $1 \times 10^{-3}M$ の濃度とした溶液10mlと $MnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 及び $CoCl_2$ をそれぞれ水に溶解させ $1 \times 10^{-3}$

Mの濃度とした水溶液10ml (Tris-HClでpH=8.0に調整) とを30ml スクリューバイアルに入れ、室温で24時間振盪を行った。静置した後、クロロホルム層を水層と分液し、クロロホルムを留去した。生成物は、それぞれ、白色粉末、紫色粉末及び黄緑色粉末であった。

得られた錯体は、一般式(1)において、 $X=H$ 、 $Y=t-Bu$ 、 $Z=S$  ( $m=1$ )、 $n=4$ 、 $p=1$ 、 $q=1$  及びMがそれぞれMn、Fe及びCoである環状フェノール硫化物金属錯体(IV)、(V)及び(VI)である。

以下に、物性を示す。

環状フェノール硫化物Mn錯体(IV) :

UV-VIS ( $CHCl_3$ ) :  $\lambda_{sh} 317\text{ nm}$  ( $\epsilon 10100$ )、 $\lambda 307\text{ nm}$  ( $\epsilon 11500$ )、 $\lambda 297\text{ nm}$  ( $\epsilon 11500$ )、 $\lambda 242\text{ nm}$  ( $\epsilon 19100$ )

元素分析値 (%)

理論値 for  $C_{40}H_{48}S_4O_4Mn$  : C : 62.1 ; H : 6.0 ; S : 16.6 ;  
Mn : 7.1

測定値 : C : 61.1 ; H : 6.0 ; S : 15.9 ; Mn : 6.8

環状フェノール硫化物Fe錯体(V) :

UV-VIS ( $CHCl_3$ ) :  $\lambda 500\text{ nm}$  ( $\epsilon 278$ )、 $\lambda_{sh} 302\text{ nm}$  ( $\epsilon 15100$ )、 $\lambda 296\text{ nm}$  ( $\epsilon 19000$ )

元素分析値 (%)

理論値 for  $C_{40}H_{48}S_4O_4Fe$  : C : 62.0 ; H : 6.0 ; S : 16.5 ;  
Fe : 7.2

測定値 : C : 61.3 ; H : 6.1 ; S : 16.1 ; Fe : 7.0

環状フェノール硫化物Co錯体(VI) :

UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda$  307 nm ( $\epsilon$  14300) 、  $\lambda_{sh}$  295 nm ( $\epsilon$  11500) 、  $\lambda$  244 nm ( $\epsilon$  19900)

元素分析値 (%)

理論値 for C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Co : C : 61.8 ; H : 5.9 ; S : 16.5 ;  
Co : 7.6

測定値 : C : 61.0 ; H : 5.9 ; S : 15.9 ; Co : 8.0

## 実施例2

製造例1により得られた環状フェノール硫化物(I) (一般式(2)において、X<sup>1</sup>=H、Y<sup>1</sup>=t-Bu、Z<sup>1</sup>=S (m<sup>1</sup>=1)、n<sup>1</sup>=4である)と金属との錯体の調製:

環状フェノール硫化物(I) 1.0 gをトルエン30 mlに溶解させ、これにビス(ビス(トリメチルシリル)アミド)コバルト1.49 gをトルエン/ヘキサンに溶解させた溶液40 mlを加え、加熱還流させた。溶媒を半分留去したところで、これにテトラヒドロフラン20 mlを加え、冷却した。生成物は、黄緑色柱状結晶であった。

得られた錯体は、一般式(1)において、X=H、Y=t-Bu、Z=S (m=1)、n=4、p=1、q=1及びM=Coである環状フェノール硫化物金属錯体(VI)である。

## 実施例3

製造例3により得られた環状フェノールスルフィニル化合物(III) (一般式(2)において、X<sup>1</sup>=H、Y<sup>1</sup>=t-Bu、Z<sup>1</sup>=SO (スルフィニル)、n<sup>1</sup>=4である)と金属との錯体の調製:

環状フェノールスルフィニル化合物(III) 50 mgをクロロホルム2 mlに溶解させ、これにそれぞれMgSO<sub>4</sub>水溶液(7.7 mgを水1 mlに溶解させ、Tris-



HClでpH=8.0に調整した)及びBa(OH)<sub>2</sub>水溶液(11mgを水2mlに溶解させた)を加え、室温で3時間振盪した。析出物を濾別し、乾燥したところ、それぞれ16.8mg及び34.8mgの白色粉末の生成物が得られた。

得られた錯体は、一般式(1)において、X=H、Y=t-Bu、Z=SO(スルフィニル)、n=4、p=1、q=1及びMがそれぞれMg及びBaである環状フェノールスルフィニル化合物金属錯体(VII)及び(VIII)である。

以下に、物性を示す。

環状フェノールスルフィニル化合物Mg錯体(VII)：

元素分析値(%)：

理論値 for C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>S<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Mg：C：59.5；H：5.7；S：15.9；  
Mg：3.0

測定値：C：58.4；H：5.5；S：15.7；Mg：2.8

環状フェノールスルフィニル化合物Ba錯体(VIII)：

元素分析値 %

理論値 for C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>S<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ba：C：52.2；H：5.0；S：13.9；  
Ba：14.9

測定値：C：51.4；H：4.9；S：13.3；Ba：14.0

#### 実施例4

製造例2により得られた環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II)(一般式(2)において、X<sup>1</sup>=H、Y<sup>1</sup>=SO<sub>3</sub>Na、m<sup>1</sup>=1、n<sup>1</sup>=4である)と金属との錯体及びそのイオン交換体の調製：

環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II)45.2mgを水50mlに溶解させた水溶液に、攪拌しながら、Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを1.0×

$10^{-2}$ Mの濃度に調整した水溶液10mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。未反応のFeイオンは、陽イオン交換樹脂(Dowex MSC-1、室町化学工業(株)製)200mgを反応溶液に加え、さらに1時間攪拌し、陽イオン交換樹脂を濾別することにより、除去した。

得られた錯体は、一般式(3)において、 $X=H$ 、 $Y=SO_3Na$ 、 $m=1$ 、 $n=4$ 、 $p=1$ 、 $q=1$ 及び $M'=Fe$ である環状フェノール硫化物スルホン酸のFe錯体(IX)である。

水20mlに陰イオン交換体(DEAE cellulofine-sf、生化学工業(株)製)500mgを懸濁させた溶液に、上記の環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)の水溶液60mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌を続けた。

得られたイオン交換体をメンブランフィルターで濾別し、十分に水洗した後、 $P_2O_5$ 上で減圧乾燥を行なった。

もともとのイオン交換体は白色であるが、得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IX)イオン交換体は赤褐色であった。陰イオン交換体1g当たりのFe錯体(IX)の担持量は、 $1 \times 10^{-4}mol$ であった。

#### 実施例5

予め環状フェノール硫化物スルホン酸のイオン交換体を調製した後にこれにFeイオンを導入させる環状フェノール硫化物スルホン酸Fe錯体(IV)のイオン交換体の調製：

水20mlに陰イオン交換体(DEAE cellulofine-sf、生化学工業(株)製)500mgを懸濁させた溶液に、攪拌しながら、製造例2により得られた環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II)45.2mgを水50mlに溶解させた水溶液を少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。得られたイオン交換体をメンブランフィルターで濾別し、十分に水洗した後、 $P_2O_5$ 上で減圧乾燥を行った。

次に、水 20 ml に上記のイオン交換体 100 mg を懸濁させた溶液に、攪拌しながら、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  の濃度に調整した水溶液 10 ml を少しずつ滴下し、さらに 1 時間攪拌した。得られた環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体の陰イオン交換体をメンブランフィルターで濾別し、十分に水洗した後、 $\text{P}_2\text{O}_5$  上で減圧乾燥を行った。

実施例 4 において調製した環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) イオン交換体と同様に赤褐色であった。

#### 実施例 6

環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の陰イオン交換体の過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性の評価：

35  $\mu\text{g}$  の過酸化水素を含む溶液 1 ml、4-AAP の 1 mg/ml 溶液 1 ml、5 mg/ml のフェノール溶液 1 ml 及び pH 緩衝液 3 ml の混合溶液に、実施例 5 で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の陰イオン交換体 20 mg を加え、室温で 1 時間振盪した。なお、pH の範囲は 3 ~ 11 とし、緩衝液としては、pH = 3 ~ 4 では 0.1 M の sodium citrate - 0.1 M の HCl を、pH = 5 ~ 9 では 0.1 M の  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - 0.05 M の  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を、また、pH = 10 ~ 11 では 0.05 M の  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  - 0.05 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をそれぞれ用いて調製した。次に、反応液中の環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体のイオン交換体をメンブランフィルターで濾別した後、得られた溶液の 505 nm における吸光度を測定した。

結果を第 1 図に示す。

この結果、pH = 10 付近を最大にして、環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の陰イオン交換体の存在下、過酸化水素により 4-AAP とフェノールとからキノイド型色素が生成していることを示す 505 nm の吸収が観測された。

#### 実施例 7

過酸化水素の定量分析：

0～100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の過酸化水素の濃度において、 $\text{pH}=10$  として実施例 6 と同様の方法により、キノイド型色素の発色を 505 nm における吸収として測定した。

結果を第 2 図に示す。

吸光度の増加と過酸化水素の量は直線関係にあり、したがって、環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の触媒作用を用いて、過酸化水素と 4-AAP とフェノールとの反応で生成するキノイド型色素の生成量を 505 nm の吸光度を測定することにより、過酸化水素の定量分析を行うことができる。

#### 実施例 8

環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) の陰イオン交換体の過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性の再現性評価：

環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) を繰り返し使用した以外は実施例 7 と同様の方法により、3 回の繰り返し測定を行った。

この結果、3 回ともほぼ同様の吸光度が観察された。環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) を繰り返し使用した場合でも同様の活性が再現することから、環状フェノール硫化物スルホン酸 Fe 錯体 (IX) は過酸化水素による酸化反応触媒としての繰り返し使用に耐えうるものである。

### 実施例 9

予め環状フェノール硫化物スルホン酸のイオン交換体を調製した後に、これにCeイオンを導入する環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のイオン交換体の調製:

水20mlに陰イオン交換体(DEAE cellulofine A-500、生化学工業(株)製)500mgを懸濁させた溶液に、攪拌しながら、製造例2により得られた環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II)45.2mgを水50mlに溶解させた水溶液を少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。得られたイオン交換体をメンブランフィルターで濾別し、十分に水洗した後、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で減圧乾燥を行った。この環状フェノール硫化物スルホン酸を担持させたイオン交換体の色は白色であった。

次に、水20mlに上記のイオン交換体500mgを懸濁させた溶液に、攪拌しながら、Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>を1.0×10<sup>-2</sup>Mの濃度に調整した水溶液(かなり薄い黄色)10mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体をメンブランフィルターでろ取し、十分に水洗した後、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で減圧乾燥を行った。この環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)を担持させた陰イオン交換体は、チョコレート色であった。

なお、0.01MのEDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸エステル)溶液を用いてキレート滴定を行うことにより求めた濾液20ml中のCe<sup>4+</sup>イオン濃度から計算すると、得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のイオン交換体中の環状フェノール硫化物スルホン酸とCeイオンのモル比は1対1であった。

### 実施例 10

環状フェノール硫化物スルホン酸とCeイオンとの錯体及びそのイオン交換体の調製:

環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩(II)45.2mgを水50mlに溶解させた水溶液に、攪拌しながら、Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>を1.0×10<sup>-2</sup>Mの濃度に調整した水溶液10mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。未反応のC

e イオンは、陽イオン交換樹脂 (Dowex MSC-1、室町化学工業 (株) 製) 200 mg を反応溶液に加え、さらに 1 時間攪拌し、陽イオン交換樹脂を濾別することにより、除去した。

得られた錯体 (X) は、一般式 (1) において、 $X=H$ 、 $Y=SO_3Na$ 、 $Z=Sm$  であり  $m=1$ 、 $n=4$ 、 $p=1$ 、 $q=1$  及び  $M=Ce$  である環状フェノール硫化物スルホン酸の  $Ce$  錯体である。

次に、水 20 ml に陰イオン交換体 (DEAE cellulofine A-500、生化学工業 (株) 製) 500 mg を懸濁させた溶液に、上記の環状フェノール硫化物スルホン酸  $Ce$  錯体 (X) の水溶液 50 ml を少しずつ滴下し、さらに 1 時間攪拌を続けた。

得られたイオン交換体をメンブランフィルターで濾取し、十分に水洗した後、 $P_2O_5$  上で減圧乾燥を行った。陰イオン交換体 1 g 当たりの  $Ce$  錯体 (X) の担持量は、 $1 \times 10^{-4} mol$  であった。

#### 実施例 11

環状フェノール硫化物スルホン酸  $Ce$  錯体 (X) のキトサンへの担持：

0.05 N 塩酸溶液 175 ml にキトサン (生化学工業 (株) 製、Chitosan 500) 0.5 g を溶解させた後、水 280 ml を加えてキトサン水溶液とした。このキトサン水溶液に、製造例 2 により得られた環状フェノール硫化物スルホン酸ナトリウム塩 (11) 45.2 mg を水 50 ml に溶かした溶液を、室温で攪拌しながら少しずつ滴下し、さらに 1 時間攪拌した。この溶液に、液性が中性付近になるように、重炭酸ナトリウム水溶液を加え、生成した沈殿をメンブランフィルターで濾別し、十分に水洗した後、 $P_2O_5$  上で減圧乾燥を行った。この環状フェノール硫化物スルホン酸を担持させたキトサンの色は白色であった。次に、この環状フェノール硫化物スルホン酸を担持させたキトサン 0.5 g を水に懸濁させた溶液 20 ml に、室温で攪拌しながら、 $Ce$

( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>( $\text{NO}_3$ )<sub>6</sub>を $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の濃度に調製した水溶液10 mlを少しずつ滴下し、さらに1時間攪拌した。得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のキトサン担持体をメンブランフィルターで濾別し、十分に水洗した後、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 上で減圧乾燥を行った。この環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のキトサン担持体の色はチョコレート色であった。なお、キトサン0.5 gに対するCe錯体(X)の担持量は $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ であった。

#### 実施例12

実施例10で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体のリン酸ジエステル加水分解反応に対する触媒活性：

リン酸ジエステルとして、ナトリウムビス(*p*-ニトロフェニル)ホスフェート(BNPP)を用い、この加水分解生成物である*p*-ニトロフェノレート( $\lambda_{\text{max}}$  : 400 nm)の加水分解反応後の反応液中の存在を、400 nmにおける吸光度を測定することにより求めた。

BNPPの $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液3 mlと緩衝液3 mlの混合溶液に、環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のイオン交換体20 mgを加え、室温で1時間振盪を行った。なお、pHの範囲は4~11とし、緩衝液としては、pH=4~6では0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -0.1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ を、pH=7では1/30 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -1/30 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ を、また、pH=8~11では0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ -0.1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ をそれぞれ用いて調製した。次に、反応液中の環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のイオン交換体をメンブランフィルターにより濾別し、得られた溶液の400 nmにおける吸光度を測定した。

結果を第3図に示す。

この結果、 $pH = 9$  付近を最大にして、環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体の存在下、BNPPが加水分解され、*p*-ニトロフェノレートが生成していることを示す400nmにおける吸収が観測された。

#### 実施例13

実施例9で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体のリン酸ジエステルの加水分解反応に対する触媒活性：

実施例10で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体に代えて、実施例9で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体を用いた以外は実施例12と同様にして、400nmにおける吸光度を測定した。

この結果、実施例9で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体を用いた場合でも、実施例10で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体を用いた場合の吸光度と同様の吸光度が得られた。

予め環状フェノール硫化物の金属錯体を形成させた後にイオン交換体を調製した場合と、先に環状フェノール硫化物のイオン交換体を調製した後に金属を導入した場合のいずれも、同様の環状フェノール硫化物金属錯体のイオン交換体が調製されたことがわかる。

#### 実施例14

実施例11で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)のキトサン担持体のリン酸ジエステルの加水分解反応に対する触媒活性：

実施例12において用いた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体(X)の陰イオン交換体に代えて、実施例11で得られた環状フェノール硫化物スルホン酸Ce錯体



(X) のキトサン担持体を用いた以外は、実施例 12 と同様にして、400 nm における吸光度を測定した。

この結果、環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) のキトサン担持体を用いた場合でも、実施例 12 における環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) の陰イオン交換体を用いた場合の吸光度と同様な結果が得られた。

#### 実施例 15

環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) の陰イオン交換体のリン酸ジエステルの加水分解反応に対する触媒活性の再現性：

金属の導入条件を室温に代えて 60℃とした以外は実施例 9 と同様の方法により、環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) の陰イオン交換体を調製した。

この環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) のイオン交換体を繰り返して使用し、pH = 9 において実施例 12 と同様の方法により、5 回の繰り返し測定を行った。

結果を第 4 図に示す。

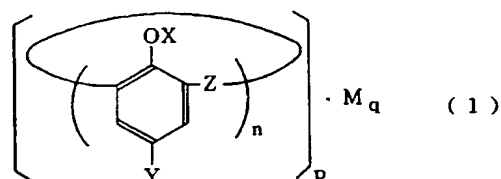
この結果、5 回ともほぼ同様の吸光度が観察された。環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) のイオン交換体を繰り返し使用した場合でも同様の活性が再現することから、環状フェノール硫化物スルホン酸 Ce 錯体 (X) の陰イオン交換体はリン酸ジエステルの加水分解反応触媒としての繰り返し使用に耐えうるものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の環状フェノール硫化物金属錯体は、各種化学反応の触媒や情報・電子材料などとしての用途に使用することができ、また、過酸化水素による酸化反応に対する触媒活性やリン酸ジエステルの加水分解活性を有する。本発明の過酸化水素の分析方法は、過酸化水素の定量分析を行うことができる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (1)



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、

Yは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホニルオキシ基又はスルホン酸基である。

Zは $\text{S}_m$ 、 $\text{SO}$ 又は $\text{SO}_2$ であり、mは1～7の整数である。

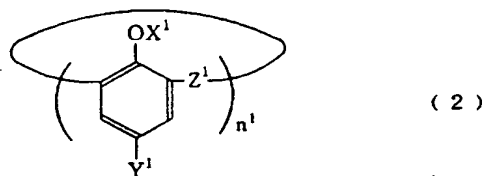
nは4～8の整数であり、また、

Mは第8族、1A～7A族、1B族又は3B族の金属であり、

p、qは組成比を表し、1以上の整数である。)

で表されることを特徴とする環状フェノール硫化物金属錯体。

## 2. 一般式 (2)



(式中、 $X^1$ は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、

$Y^1$ は水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホニルオキシ基又はスルホン酸基である。

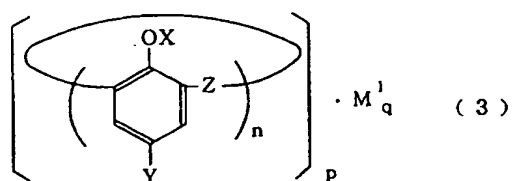
$Z^1$ は $S^{m^1}$ 、 $SO$ 又は $SO_2$ であり、 $m^1$ は1～7の整数である。

$n^1$ は4～8の整数である。)

で表される環状フェノール硫化物に、第8族、1A～7A族、1B族及び3B族の金属から選ばれる少なくとも1種を接触させることを特徴とする請求の範囲1に記載された環状フェノール硫化物金属錯体の製造方法。

3. 請求の範囲1に記載された一般式(1)で表わされる環状フェノール硫化物金属錯体及び担体からなることを特徴とする化学反応触媒組成物。

#### 4. 一般式(3)



(式中、 $X$ は水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、

Yは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホニルオキシ基又はスルホン酸基であり、

Zは $S_m$ 、SO又は $SO_2$ であり、mは1～7の整数であり、

nは4～8の整数であり、また、

M'は遷移金属又は希土類金属であり、

p、qは組成比を表し、1以上の整数である。）

で表される環状フェノール硫化物金属錯体及び担体から成ることを特徴とする過酸化水素による酸化反応触媒組成物。

5. Yで表わされるスルホン酸基が、スルホン酸又はスルホン酸の金属塩、アンモニウム塩、低級アルキルアンモニウム塩、低級アルカノールアンモニウム塩、ピリジニウム類の塩であることを特徴とする請求の範囲4に記載の組成物。

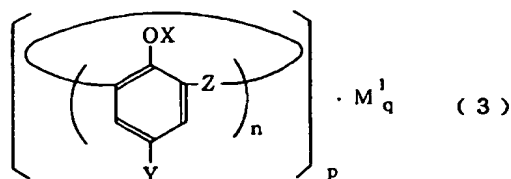
6. 請求の範囲4に記載された一般式(3)で表わされる環状フェノール硫化物金属錯体の存在下、過酸化水素を反応させることを特徴とする過酸化水素による酸化反応方法。

7. 該環状フェノール硫化物金属錯体が、固体の担体に混合又は担持していることを特徴とする請求の範囲6記載の方法。

8. 請求の範囲4に記載された環状フェノール硫化物金属錯体の存在下、過酸化水素を反応させることにより、過酸化水素を検出することを特徴とする過酸化水素の分析方法。

9. 該環状フェノール硫化物金属錯体が、固体の担体に混合又は担持していることを特徴とする請求の範囲8記載の方法。

10. 一般式(3)



(式中、Xは水素原子、炭化水素基、アシル基、カルボキシアルキル基又はカルバモイルアルキル基であり、

Yは水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、クロロスルホン酸基、アルコキシスルホン基又はスルホン酸基である。

Zは $\text{S}_m$ 、 $\text{SO}$ 又は $\text{SO}_2$ であり、mは1～7の整数である。

nは4～8の整数であり、また、

$\text{M}^{\text{I}}$ は遷移金属又は希土類金属であり、

p、qは組成比を表し、1以上の整数である。)

で表される環状フェノール硫化物金属錯体から及び担体からなることを特徴とするリン酸ジエステルの加水分解反応触媒組成物。

11. Yで表わされるスルホン酸基が、スルホン酸又はスルホン酸の金属塩、アンモニウム塩、低級アルキルアンモニウム塩、低級アルカノールアンモニウム塩、ピリジニウム類の塩であることを特徴とする請求の範囲10に記載の組成物。

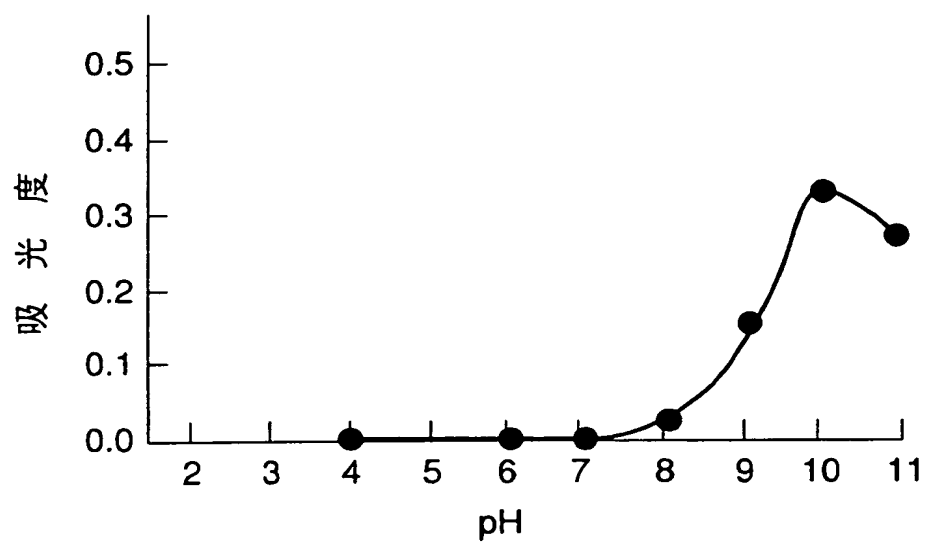
12. 請求の範囲10に記載された一般式(3)で表わされる環状フェノール硫化物金属錯体の存在下、リン酸ジエステルを加水分解することを特徴とするリン酸ジエステルの加水分解方法。

13. 該環状フェノール硫化物金属錯体が、固体の担体に混合又は担持していることを特徴とする請求の範囲12に記載の方法。

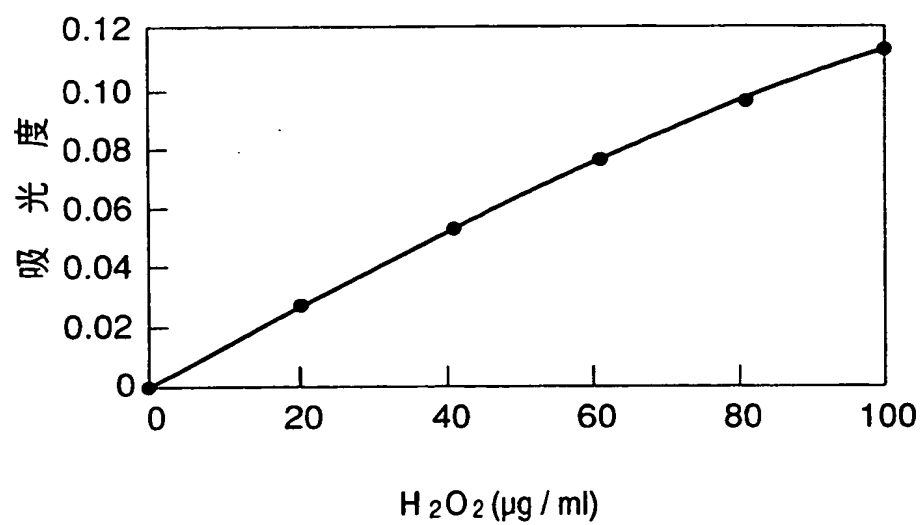
14. 請求の範囲4に記載された一般式(3)で表わされる環状フェノール硫化物金属錯体の過酸化水素による酸化反応触媒としての用途。

15. 請求の範囲10に記載された一般式(3)で表わされる環状フェノール硫化物金属錯体のリン酸ジエステルの加水分解反応触媒としての用途。

第 1 図



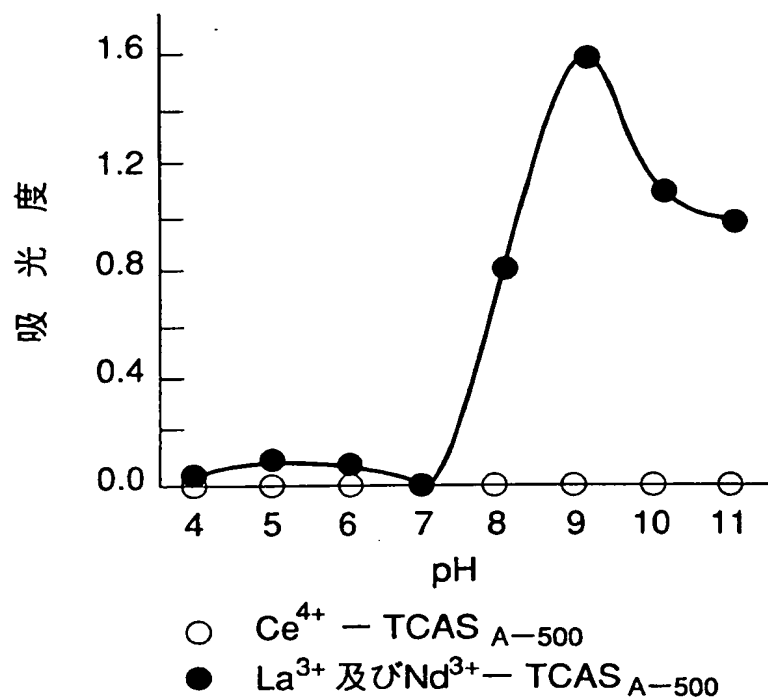
第 2 図



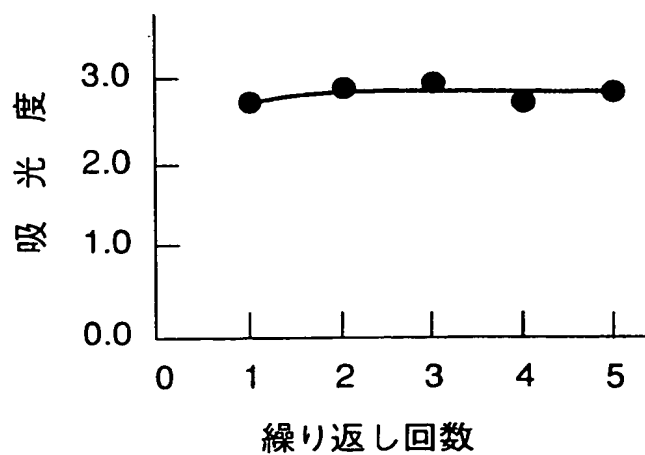
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



第3図



第4図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05819

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C07D341/00, B01J31/22, G01N21/59, C07C205/22, 201/12  
C07D231/46, C07B33/00, 37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07D341/00, B01J31/22, G01N21/59, C07C205/22, 201/12  
C07D231/46, C07B33/00, 37/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IKI Nobuhiko et al., "High complexation ability of thiacalixarene with transition metal ions. The effects of replacing methylene bridges of Tetra (p-t-butyl) calix[4]arenetetrol by epithio groups", Bull. Chem. Soc. Jpn., (1998), 71(7), pages 1597-1603	1-15
X	IKI Nobuhiko et al., "Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl- and sulfonylcalix[4]arenes and their coordination ability to metal ions", Tetrahedron Lett., (1998), 39(41), pages 7559-7562	1-15
X	IKI Nobuhiko et al., "A new water-soluble host molecule derived from thiacalixarene", Chem. Lett., (1998), (7), pages 625-626	1,2
Y	JP, 9-227553, A (Cosmo Research Institute), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; Column 2 (Family: none)	1-15
Y	JP, 10-77282, A (Cosmo Research Institute), 24 March, 1998 (24.03.98), Claims; Column 2 (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 30 November, 1999 (30.11.99)	Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05819

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-77281, A (Cosmo Research Institute), 24 March, 1998 (24.03.98), Claims; Column 2 (Family: none)	1-15
P,X	WO, 99/29683, A1 (Cosmo Research Institute), 17 June, 1999 (17.06.99), Claims; Examples (Family: none)	1,2

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05819

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C 07 D 341/00, B 01 J 31/22, G 01 N 21/59, C 07 C 205/22, 201/12  
C 07 D 231/46, C 07 B 33/00, 37/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C 07 D 341/00, B 01 J 31/22, G 01 N 21/59, C 07 C 205/22, 201/12  
C 07 D 231/46, C 07 B 33/00, 37/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	IKI Nobuhiko et al., "High complexation ability of thiacalixarene with transition metal ions. The effects of replacing methylene bridges of tetra(p-t-butyl)calix[4]arenetetrol by epithio groups", Bull. Chem. Soc. Jpn., (1998), 71(7), p. 1597-1603	1-15
X	IKI Nobuhiko et al., "Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl- and sulfonylcalix[4]arenes and their coordination ability to metal ions", Tetrahedron Lett., (1998), 39(41), p. 7559-7562	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 11. 99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永 保

4 P

9159

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	IKI Nobuhiko et al., "A new water-soluble host molecule derived from thiocalixarene", Chem. Lett., (1998), (7), p. 625-626	1, 2
Y	J P, 9-227553, A (株式会社コスモ総合研究所), 2. 9月. 1997 (02. 09. 97), 特許請求の範囲、第2欄 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P, 10-77282, A (株式会社コスモ総合研究所), 2. 4. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲、第2欄 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P, 10-77281, A (株式会社コスモ総合研究所), 2. 4. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲、第2欄 (ファミリーなし)	1-15
P, X	WO, 99/29683, A1 (株式会社コスモ総合研究所), 1. 7. 6月. 1999 (17. 06. 99), 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2